

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-166680
 (43)Date of publication of application : 25.06.1996

(51)Int.CI. G03G 5/14
 G03G 5/05
 G03G 5/06
 G03G 5/06
 G03G 5/06
 G03G 5/06

(21)Application number : 06-309261
 (22)Date of filing : 13.12.1994

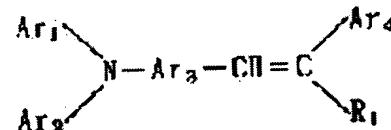
(71)Applicant : KONICA CORP
 (72)Inventor : HAMAGUCHI SHINICHI
 KITAHARA KENICHI
 NAKANISHI TATSUO

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an electrophotographic photoreceptor causing no image defects and having satisfactory sensitivity and durability by interposing a middle layer having a specified dielectric breakdown strength and a specified thickness between an electrically conductive substrate and a photosensitive layer.

CONSTITUTION: A photosensitive layer contg. both an electric charge generating material made of an org. pigment and an electric charge transferring material is formed on an electrically conductive substrate and a middle layer having $\geq 15\text{kV/mm}$ dielectric breakdown strength and $\geq 3\mu\text{m}$ thickness is interposed between the electrically conductive substrate and the photosensitive layer. The volume resistivity of the middle layer is preferably $\geq 10^{11}\Omega\text{cm}$ under the conditions of 30°C and 80% RH. It is preferable that the middle layer contains an electric charge transferring material and further contains polycarbonate resin. The electric charge transferring material contained in the photosensitive layer or the middle layer is preferably a styryl compd. represented by the formula (where each of Ar1, Ar2 and Ar4 is aryl, Ar3 is arylene and R1 is H, alkyl or aryl).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-166680

(43)公開日 平成8年(1996)6月25日

(51)Int.Cl.⁶
G 0 3 G 5/14

識別記号
1 0 1 Z
D
F

5/05 1 0 2
5/06 3 1 3

府内整理番号
F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全25頁) 最終頁に統く

(21)出願番号 特願平6-309261

(22)出願日 平成6年(1994)12月13日

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 濱口 進一

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式
会社内

(72)発明者 北原 寧一

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式
会社内

(72)発明者 中西 達雄

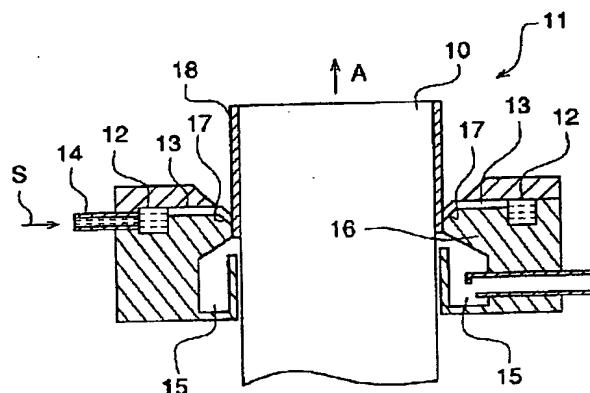
東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式
会社内

(54)【発明の名称】電子写真感光体及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】画像欠陥がなく良好な感度を有し、かつ耐久性の良好な電子写真感光体を得る事を目的とする。

【構成】導電性支持体上に少なくとも有機顔料からなる電荷発生物質と電荷輸送物質と共に含有する感光層を有する電子写真感光体において、前記導電性支持体と前記感光層の間に中間層があり、該中間層の絶縁破壊の強さが 15kV/mm 以上かつ膜厚が $3\mu\text{m}$ 以上である事を特徴とする電子写真感光体。



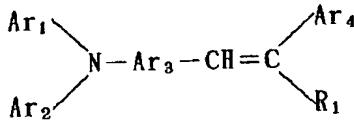
【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に少なくとも有機顔料からなる電荷発生物質と電荷輸送物質を共に含有する感光層を設けてなる電子写真感光体において、前記導電性支持体と前記感光層の間に絶縁破壊の強さが15kV/mm以上かつ膜厚が3μm以上である中間層を設けた事を特徴とする電子写真感光体。

【請求項2】 前記中間層の体積抵抗率が30°C 80%RHの条件下において $10^{11} \Omega \text{cm}$ 以上である事を特徴とする請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項3】 前記中間層に電荷輸送物質を含有する事を特徴とする請求項1、又は2記載の電子写真感光体。

一般式〔1〕

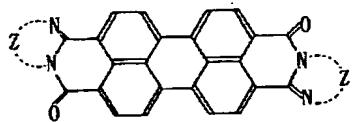


(式中、Ar₁、Ar₂、Ar₃は置換又は無置換のアリール基を表し、Ar₃は置換又は無置換のアリーレン基を表し、R₁は水素原子、又は各々置換若しくは無置換のアルキル基もしくはアリール基を表す。)

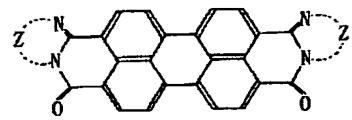
【請求項7】 前記感光層が電荷発生物質として下記一般式〔2〕又は〔3〕で表されるペリレン系化合物又是一般式〔4〕、〔5〕、〔6〕で表される多環キノン系化合物を少なくとも1種以上含有する事を特徴とする請求項1～6のいずれか1項記載の電子写真感光体。

【化2】

一般式〔2〕



一般式〔3〕



(式中、Zは置換もしくは無置換の複素環を形成するのに必要な原子群を表す。)

【化3】

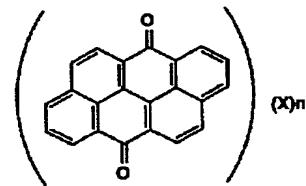
【請求項4】 前記中間層の電荷輸送物質が樹脂に対し5～100重量%含有されている事を特徴とする請求項3記載の電子写真感光体。

【請求項5】 前記中間層にポリカーボネート樹脂を含有する事を特徴とする請求項1～4のいずれか1項記載の電子写真感光体。

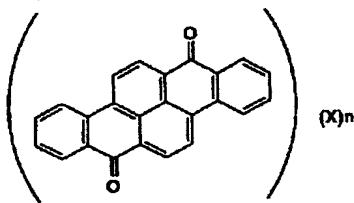
【請求項6】 前記感光層あるいは前記中間層に含有される電荷輸送物質が下記一般式〔1〕で表されるスチリル化合物である事を特徴とする請求項5記載の電子写真感光体。

【化1】

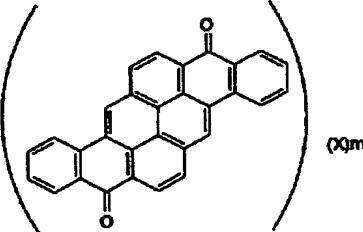
一般式〔4〕



一般式〔5〕



一般式〔6〕

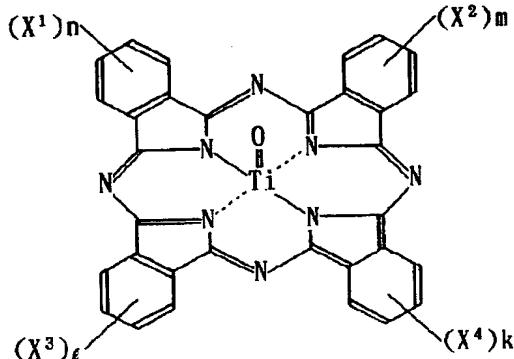


(式中、Xはハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アシル基またはカルボキシ基を表し、nは0～4の整数を表し、mは0～6の整数を表す。)

【請求項8】 前記感光層の電荷発生物質が下記一般式〔7〕で表されるY型オキシチナニルフタロシアニン化合物である事を特徴とする請求項1～7のいずれか1項記載の電子写真感光体。

【化4】

一般式 [7]



(但し、式中、 X^1 , X^2 , X^3 , X^4 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、又はアルコキシ基を表し、 n , m , l , k は0~4の整数を表す。)

【請求項9】導電性支持体上に少なくとも電荷発生物質と電荷輸送物質を共に含有する感光層を有する電子写真感光体の製造方法において、前記導電性支持体と前記感光層の間に中間層があり、該中間層の絶縁破壊の強さが15kV/mm以上かつ膜厚が3μm以上であり、少なくとも感光層を円形量規制型塗布機を用いて塗布する事を特徴とする電子写真感光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は電子写真感光体及び感光体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真感光体は、セレン、硫化カドミウム等の無機感光体が用いられていたが、環境問題への配慮や、大量生産し易いなどの理由から、有機感光体（以下、OPCと略す）へ移行してきた。OPCにおいては、使用時の耐久性が高く高感度なものが作り易い負帯電性感光体が多く作られてきた。しかし、帯電時のオゾン発生が少なく安定した帯電性能が得られ、さらに現像剤に無機感光体時代からの技術蓄積の多い、負帯電性の現像剤が用いられる点からは正帯電型OPCが望ましい。

【0003】正帯電型OPCとしては、電荷発生物質と電荷輸送物質を樹脂中に分散した感光層を有する単層或いは電荷輸送層／感光層の積層型が公知である。

【0004】正帯電型OPCを用いる場合の大きな問題点は、正帯電プロセスでは負帯電プロセスに比べて感光体上の欠陥が画像欠陥として出易いことがあげられる。一般に正帯電型OPCでは電荷発生物質と電荷発生物質をポリカーボネートバインダ中に分散含有した感光層が用いられており、感光層には電荷発生物質を均一に分散する事が難しく、白抜け画像欠陥が発生し易い。これらの画像欠陥は感光層中の局部的な絶縁破壊によるものと考えられており、正帯電型OPCは、絶縁破壊を防止するためアルミニウム基体上に約8μmのアルマイト層を設け

たものが実用化されている。しかしながらアルマイト層を設けたOPCでも画像欠陥防止効果は不十分であり、効果のバラツキも大きい。又、アルマイト層を設けた支持体は通常の未処理基体に比べてコストが高いという欠点をも有している。

【0005】画像欠陥を防止する方法として、感光層中の電荷発生物質の分散性を向上させる方法もある。これはバインダ樹脂を選択する事によって分散性を向上させる事は一応可能であるが、分散性を向上させる樹脂は感光体の感度の低下や耐久性の低下を招く等、実用上問題を有している。

【0006】現在までのところ、画像欠陥防止性能と感光体電子写真特性及び耐久性を両立させることは困難であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明では上記の問題を解決し、画像欠陥がなく良好な感度を有し、かつ耐久性の良好な電子写真感光体を提供する事及び該電子写真感光体の製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、下記のいずれかの構成を探ることによって達成される。

【0009】（1）導電性支持体上に少なくとも有機顔料からなる電荷発生物質と電荷輸送物質を共に含有する感光層を設けてなる電子写真感光体において、前記導電性支持体と前記感光層の間に絶縁破壊の強さが15kV/mm以上かつ膜厚が3μm以上である中間層を設けた事を特徴とする電子写真感光体。

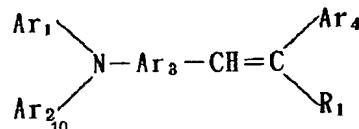
【0010】（2）前記中間層の体積抵抗率が30°C 80%RHの条件下において $10^{11} \Omega \text{cm}$ 以上である事を特徴とする（1）記載の電子写真感光体。

【0011】（3）前記中間層に電荷輸送物質を含有する事を特徴とする（1）又は（2）記載の電子写真感光体。

【0012】（4）前記中間層の電荷輸送物質が樹脂に對して5~100重量%含有されている事を特徴とする（3）記載の電子写真感光体。

【0013】(5) 前記中間層にポリカーボネート樹脂を含有する事を特徴とする(1)～(4)のいずれか1項記載の電子写真感光体。

【0014】(6) 前記感光層あるいは前記中間層に含有される電荷輸送物質が下記一般式〔1〕で表される一般式〔1〕



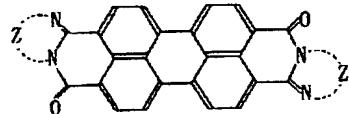
【0016】(式中、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_4 は置換又は無置換のアリール基を表し、 Ar_3 は置換又は無置換のアリーレン基を表し、 R_1 は水素原子、又は各々置換若しくは無置換のアルキル基もしくはアリール基を表す。)

(7) 前記感光層が電荷発生物質として下記一般式〔2〕又は〔3〕で表されるペリレン系化合物又は一般式〔4〕、〔5〕、〔6〕で表される多環キノン系化合物を少なくとも1種以上含有する事を特徴とする(1)～(6)のいずれか1項記載の電子写真感光体。

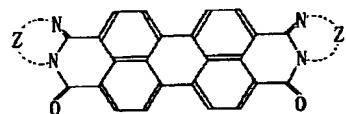
【0017】

【化6】

一般式〔2〕



一般式〔3〕



【0018】(式中、Zは置換もしくは無置換の複素環を形成するのに必要な原子群を表す。)

【0019】

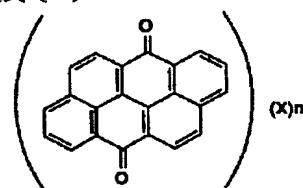
【化7】

チリル化合物である事を特徴とする(5)記載の電子写真感光体。

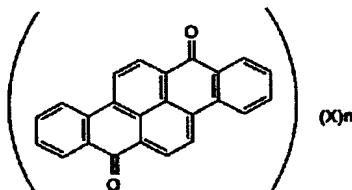
【0015】

【化5】

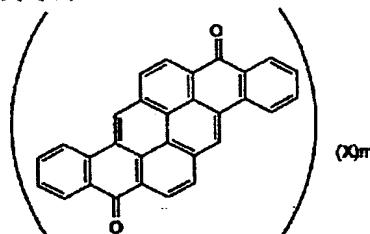
一般式〔4〕



一般式〔5〕



一般式〔6〕



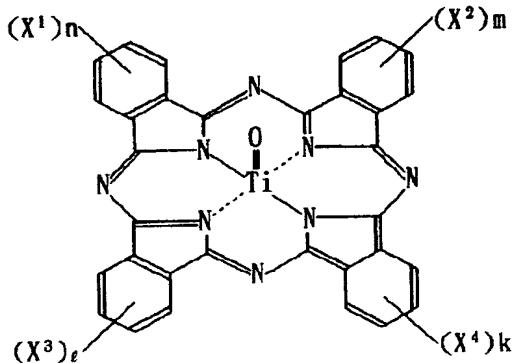
【0020】(式中、Xはハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アシル基またはカルボキシ基を表し、nは0～4の整数を表し、mは0～6の整数を表す。)

(8) 前記感光層の電荷発生物質が下記一般式〔7〕で表されるY型オキシチタニルフタロシアニン化合物である事を特徴とする(1)～(7)のいずれか1項記載の電子写真感光体。

【0021】

【化8】

一般式 [7]



【0022】(但し、式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、又はアルコキシ基を表し、n、m、l、kは0～4の整数を表す。)

(9) 導電性支持体上に少なくとも電荷発生物質と電荷輸送物質と共に含有する感光層を有する電子写真感光体の製造方法において、前記導電性支持体と前記感光層の間に中間層があり、該中間層の絶縁破壊の強さが15kV/mm以上かつ膜厚が3μm以上であり、少なくとも感光層を円形量規制型塗布機を用いて塗布する事を特徴とする電子写真感光体の製造方法。

【0023】絶縁破壊の強さが15kV/mm以上とは、下記のごとき測定方法によって得られた値が15kV/mm以上である事を指す。

【0024】絶縁破壊の強さ測定法

絶縁破壊の強さは、JIS K 6911-1979に従い、直径80mm、厚さ1.6mmの円板状に形成した試料を、油中、短時間法によって測定した。

【0025】又、中間層膜厚は次のとくして測定した。

【0026】中間層膜厚の測定法

作製した電子写真感光体の断面を透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて観察し、有機顔料の分散した感光層と中間層との界面から導電性基体までの最短の距離を中間層膜厚とした。

【0027】膜厚の上限値は50μm以下好ましくは30μm以下さらに好ましくは20μm以下である。

【0028】さらに中間層の体積抵抗は、望ましくは高

温高湿の条件下(30°C、80%RH・・・RHは相対湿度を表す)においても 10^{11} Ωcm以上であることが望ましい。体積抵抗率の測定法は次に示す方法にて行う。

【0029】体積抵抗率の測定法

体積抵抗率は、JIS K 6911-1979に準じて行った。まず直径約100mm、厚さ20μmの円板状に形成した試料を高抵抗抵抗計ハイレスタMCP-HT260(三菱油化株式会社製)を用いて測定、1分後の抵抗値より算出した値を測定値とした。なお、高温高湿条件下での測定値は、試料を30°C 80%RHの環境下にて24時間調湿した後に測定を行った。

【0030】ここにおいて、中間層に電荷輸送物質を含有させる場合の濃度は、他の中間層を形成する物質(通常は樹脂)に対し5～100重量%、多くの場合10～70重量%で30重量%程度が望ましい。これは従来の電荷輸送層における電荷輸送物質の含有量、75重量%程度又はそれ以上に比してかなり少ない。

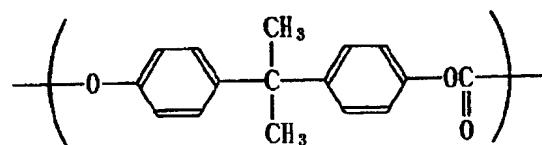
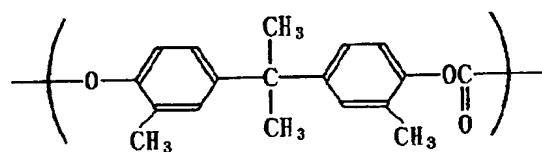
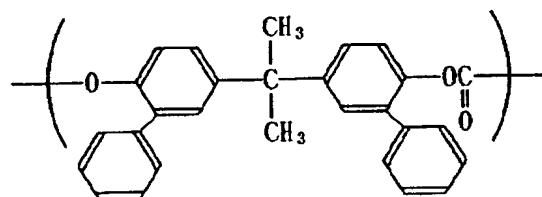
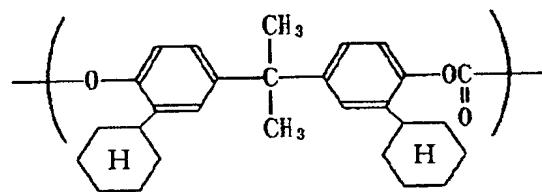
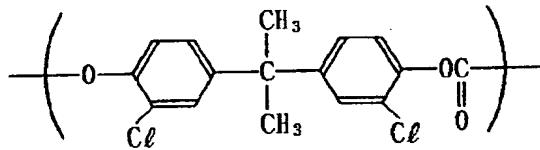
【0031】

【作用】

〈本発明に用いられる中間層のバインダ〉バインダとして用いられる樹脂はカーボネート樹脂が望ましく、本発明において用いられるポリカーボネート樹脂の代表的構造を具体的に示せば、下記のごときB₁、B₂の構成成分によって作られるB-1～25の共重合体(BP型)及びC-1～5で示される重合体(BPZ型)がある。

【0032】

【化9】

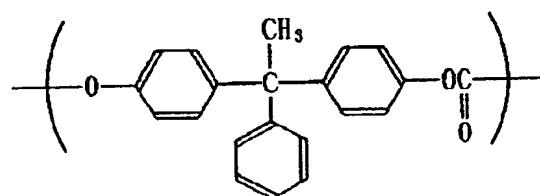
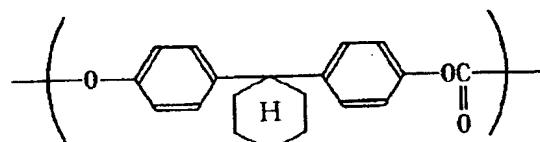
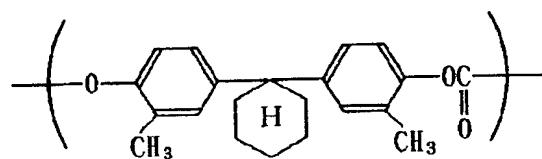
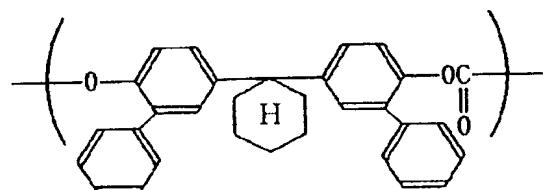
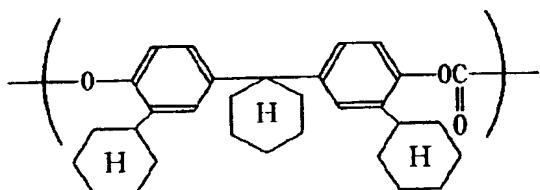
B₁-1B₁-2B₁-3B₁-4B₁-5

【0033】

【化10】

11

12

B₁-6B₁-7B₁-8B₁-9B₁-10

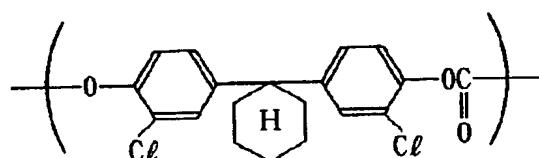
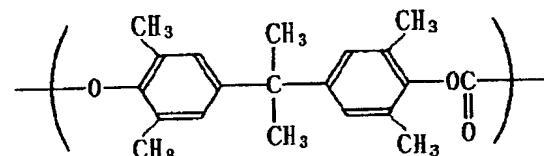
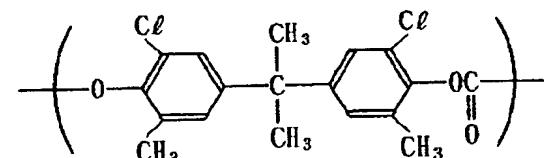
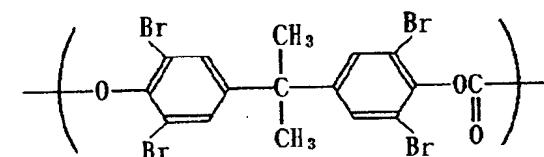
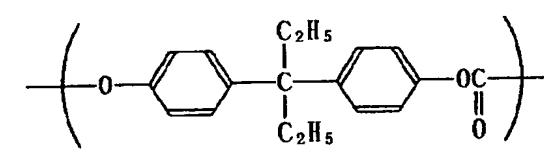
【0034】

【化11】

(8)

13

14

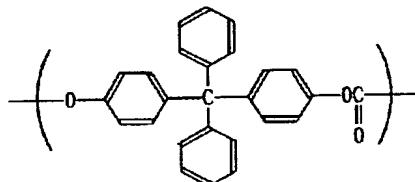
B₁-11B₁-12B₁-13B₁-14B₁-15

【0035】

【化12】
B₁-16

【0036】

【化13】

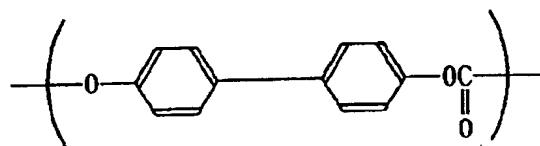
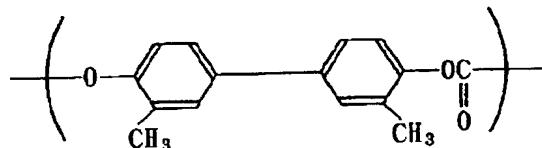
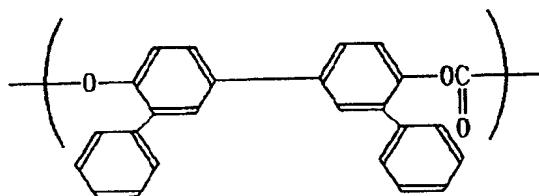
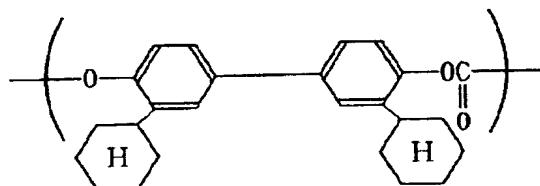
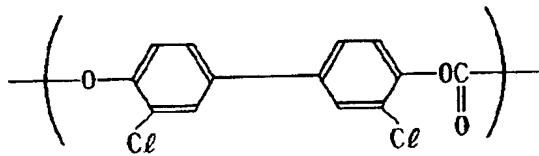


40

50

15

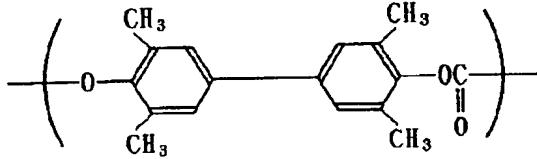
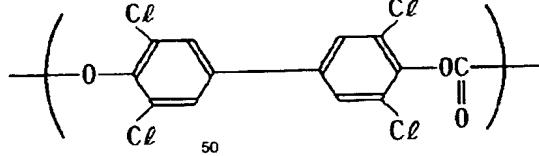
16

B₂-1**B₂-2****B₂-3****B₂-4****B₂-5**

【0037】

B₂-6

【化14】

**B₂-7**

【0038】

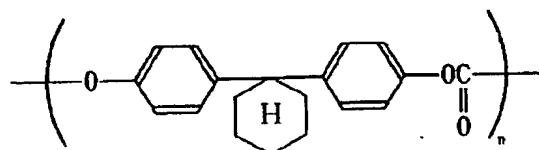
【化15】

N.o.	共重合体化合物例
B-1	(B ₁ -1)x/(B ₂ -1)y
B-2	(B ₁ -2)x/(B ₂ -1)y
B-3	(B ₁ -3)x/(B ₂ -1)y
B-4	(B ₁ -4)x/(B ₂ -1)y
B-5	(B ₁ -5)x/(B ₂ -1)y
B-6	(B ₁ -6)x/(B ₂ -1)y
B-7	(B ₁ -7)x/(B ₂ -1)y
B-8	(B ₁ -8)x/(B ₂ -1)y
B-9	(B ₁ -9)x/(B ₂ -1)y
B-10	(B ₁ -10)x/(B ₂ -1)y
B-11	(B ₁ -11)x/(B ₂ -1)y
B-12	(B ₁ -1)x/(B ₂ -2)y
B-13	(B ₁ -2)x/(B ₂ -2)y
B-14	(B ₁ -6)x/(B ₂ -2)y
B-15	(B ₁ -7)x/(B ₂ -2)y
B-16	(B ₁ -8)x/(B ₂ -2)y
B-17	(B ₁ -9)x/(B ₂ -2)y
B-18	(B ₁ -1)x/(B ₂ -5)y
B-19	(B ₁ -2)x/(B ₂ -5)y
B-20	(B ₁ -7)x/(B ₂ -5)y
B-21	(B ₁ -8)x/(B ₂ -5)y
B-22	(B ₁ -1)x/(B ₂ -6)y
B-23	(B ₁ -2)x/(B ₂ -6)y
B-24	(B ₁ -7)x/(B ₂ -6)y
B-25	(B ₁ -8)x/(B ₂ -6)y

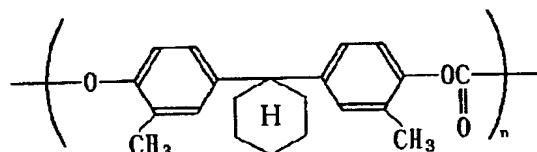
【0039】

【化16】

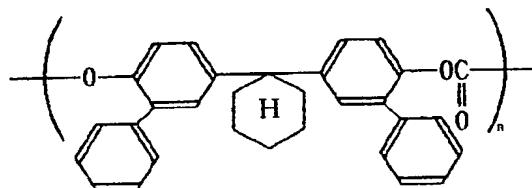
C-1



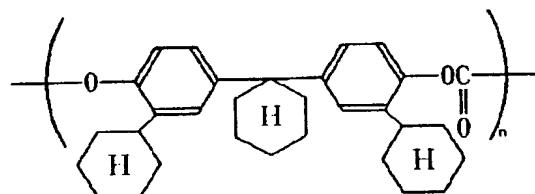
C-2



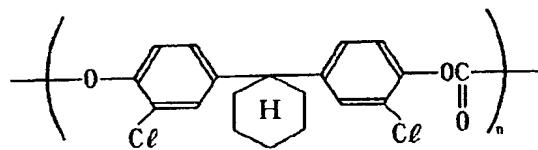
C-3



C-4



C-5



【0040】尚、「化15」中のx, yの比率は95:5~5:95の範囲であり、好ましくは95:5~50:50の範囲である。

【0041】又は、これと代えてあるいは併用してもよいバインダとして、例えば次のものを挙げることができる。

- (1) ポリエステル
- (2) メタクリル樹脂
- (3) アクリル樹脂
- (4) ポリ塩化ビニル
- (5) ポリ塩化ビニリデン
- (6) ポリスチレン
- (7) ポリビニルアセテート
- (8) スチレン共重合樹脂 (例えば、スチレン-ブタジ

40

エン共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、等)

- (9) アクリロニトリル系共重合体樹脂 (例えば、塩化ビニリデン-アクリトロニトリル共重合体、等)
- (10) 塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体
- (11) 塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体
- (12) シリコーン樹脂
- (13) シリコーン-アルキッド樹脂
- (14) フェノール樹脂 (たとえば、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、クレゾールホルムアルデヒド樹脂、等)
- (15) スチレン-アルキッド樹脂
- (16) ポリ-N-ビニルカルバゾール
- (17) ポリビニルブチラール

50

(18) ポリビニルホルマール

(19) ポリヒドロキシスチレン

次に本発明に用いられる電荷発生物質(CGM)と電荷輸送物質(CTM)について説明する。

【0043】〈電荷発生物質〉本発明に用いられる電荷発生物質は、電磁波を吸収してフリー電荷を発生するものであれば、有機顔料の何れも用いることができる。例えば

(1) モノアゾ顔料、ポリアゾ顔料、金属錯塩、アゾ顔料、ピラゾロンアゾ顔料、スチルベンアゾ及びチアゾー¹⁰

ル顔料等のアゾ系顔料

(2) ペリレン系顔料

(3) アントラキノン系又は多環キノン系顔料

(4) インジゴイド系顔料

(5) 金属フタロシアニン及び無金属フタロシアニン等のフタロシアニン系顔料

(6) アジン顔料

(7) シアニン顔料及びアゾメチレン顔料等のメチン系顔料

(8) キノリン系顔料

(9) ニトロ系顔料

等の有機顔料を用いることができる。

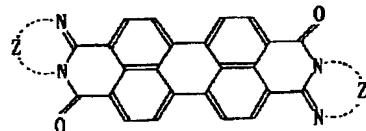
【0044】本発明に於いて、好ましいCGMとしては、特開平2-20877号に記載のビスマゾ顔料、後述するペリレン顔料あるいはチタニルフタロシアニン顔料等が挙げられる。

【0045】本発明に用いられるペリレン顔料としては、特公平3-26384号に記載のハロゲン置換型、特開昭62-54267号に記載の非対称型、特開昭54-126036号、同58-152247号、同59-31957号、特開平2-251858号、同4-62560号、同5-6014号等に記載のペリレン誘導体が好ましく用いられる。更に好ましくは、下記一般式〔2〕または〔3〕で表されるビスイミダゾピリドノペリレン(Bis imidazo pridono perylene; BIPPと略記する。)が好ま

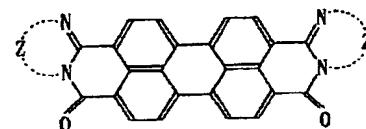
しく用いられる。

【0046】

【化17】
一般式〔2〕



一般式〔3〕



【0047】〔式中、Zは置換、無置換の複素環を形成するのに必要な原子群を表す。〕

Zの好ましい具体例としては、2価のベンゼン環、ナフタレン環、アンスラセン環、フェナンスレン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラゾール環、アントラキノン環が挙げられる。なかでも好ましいものは、ベンゼン環、ナフタレン環であり、特に好ましいのはベンゼン環である。Zは置換基を有していてもよいが、無置換のものが特に好ましい。

【0048】Zの置換基としては、アルキル、アルコキシ、アリール、アリールオキシ、アシル、アシロキシ、アミノ、カルバモイル、ハロゲン、ニトロ、シアノなどを挙げることができるが、好ましくはアルキル基である。

【0049】以下に一般式〔2〕、〔3〕で表わされる化合物の具体例を示す。

【0050】

【化18】

Zは一般式中のZを表するものである。

No.	Z	No.	Z
A-1		A-8	
A-2		A-9	
A-3		A-10	
A-4		A-11	
A-5		A-12	
A-6		A-13	
A-7		A-14	

【0051】

【化19】

No.	Z
A-15	
A-16	
A-17	
A-18	
A-19	
A-20	
A-21	

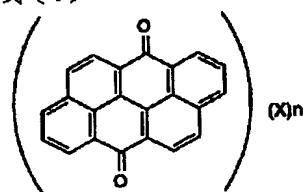
【0052】本発明に好ましく用いられる多環キノン系化合物としては、下記一般式〔4〕で表されるアントアントロン系顔料、下記一般式〔5〕で表されるジベンズピレンキノン系顔料または下記一般式〔6〕で表されるピラントロン系顔料が挙げられるが、特に好ましくは一般式〔4〕で表されるアントアントロン系顔料である。³⁰

【0053】

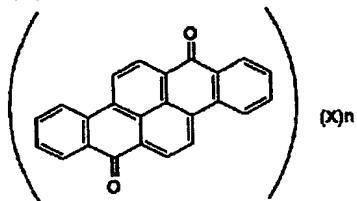
【化20】

27

一般式 [4]

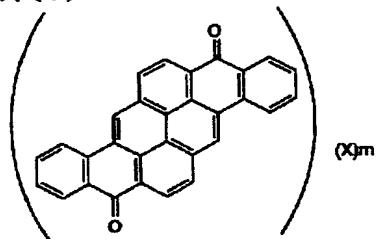


一般式 [5]



10

一般式 [6]



20

30

28

【0054】(式中、Xはハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アシリル基またはカルボキシ基を表し、nは0～4の整数を表し、mは0～6の整数を表す。)これらの多環キノン系化合物の具体例は下記に示す。

【0055】

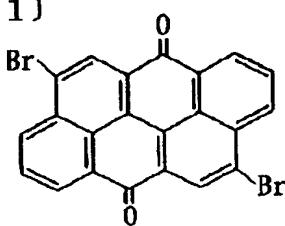
【化21】

40

50

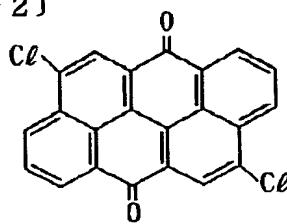
29

〔E-1〕

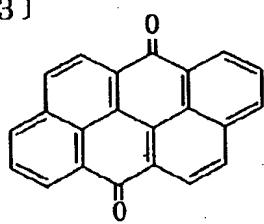


30

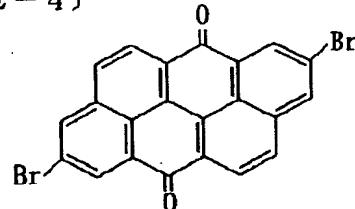
〔E-2〕



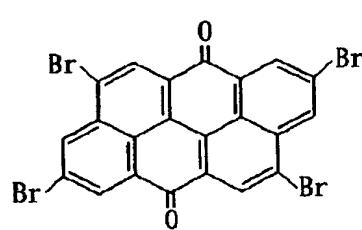
〔E-3〕



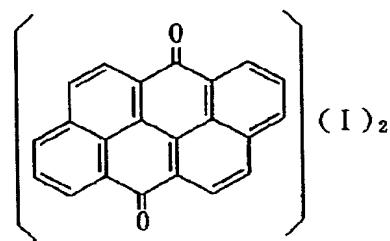
〔E-4〕



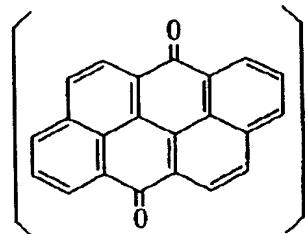
〔E-5〕



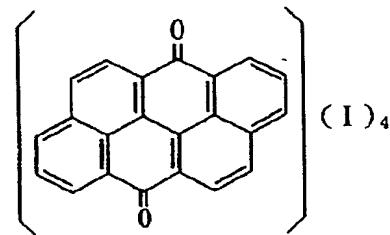
〔E-6〕



〔E-7〕



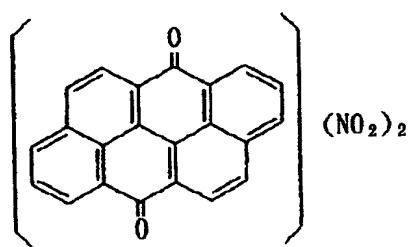
〔E-8〕



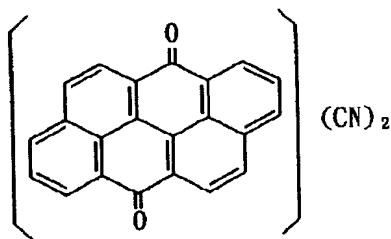
【0056】

40 【化22】

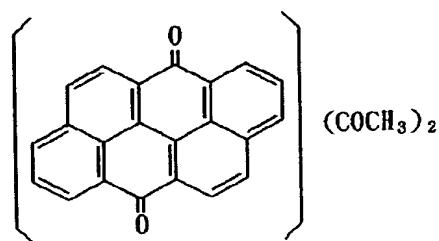
〔E-9〕



〔E-10〕



〔E-11〕



【0057】次に本発明において用いられるチタニルフタロシアニンは、Cu-K α 線（波長1.541Å）に対するX線回折スペクトルにおいて、測定誤差±0.2°を含んでプラグ角2θでのピーク位置（以後の記述において±0.2°の誤差値は省略する）が下記のものが好ましく用いられる。

【0058】(1) 特開昭61-239248号記載の如く7.5°, 12.3°, 16.3°, 25.3°及び28.7°に強いピークをもつ α 型チタニルフタロシアニン

(2) 特開昭62-67094号及び特開昭63-218768号記載の如く9.3°, 10.6°, 13.2°, 15.1°, 15.7°, 16.1°, 20.8°, 23.3°, 26.3°及び27.1°に強いピークをもつ β 型チタニルフタロシアニン

(3) 電子写真学会誌第27巻第4号(p19~24)に報告された如く23.4°に強いピークをもつm型チタニルフタロシアニン

30 (4) 特開平2-309362号記載の如く9.2°, 11.6°, 13.0°, 24.1°, 26.2°および27.2°に強いピークを有するI型チタニルフタロシアニン等が挙げられる。

【0059】更に好ましくは特開昭64-17066号、特開平3-200790号の如く9.6°及び27.2°に強いピークをもつチタニルフタロシアニン（本発明においては、Y型チタニルフタロシアニンと称し、前四者と弁別する）が用いられる。

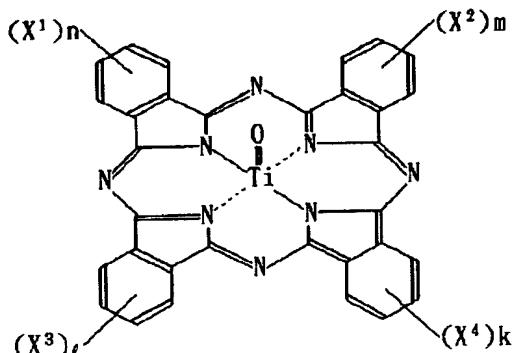
【0060】尚、前記本発明に係るチタニルフタロシアニンのピークとは、ノイズと明瞭に異なった鋭角の錐状の突起である。

【0061】本発明のチタニルフタロシアニンの基本構造は次の一般式〔7〕で表される。

【0062】

【化23】

一般式 [7]



【0063】〔但し、式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、或いはアルコキシ基を表し、n、m、l、kは0～4の整数を表す。〕上記のピークは次の条件で測定した反射回折スペクトルから求めた。

【0064】〔日本電子製 JDX-8200型 X線回折装置を使用〕

X線管球	Cu
電圧	40.0 kV
電流	100 mA
スタート角度	6.00 deg.
ストップ角度	35.00 deg.
ステップ角度	0.020 deg.
測定時間	0.50 sec.

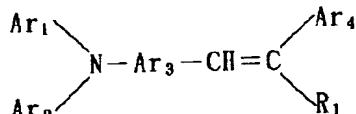
本発明に係るチタニルフタロシアニンは、例えば下記製造方法によって製造される。1,3-ジイミノイソインドリンとスルホランを混合し、これにチタニウムテトラプロポキシドを加え、窒素雰囲気中で80～300°C、好ましくは100～260°Cで反応させる。反応終了後、放冷して析出者を濾取してチタニルフタロシアニンを得る。

【0065】処理に用いられる装置としては一般的な攪拌装置の他に、ホモミキサ、ディスパーザ、アジター、或いはボールミル、サンドミル、アトライタ等を用いることができる。

【0066】前記チタニルフタロシアニンにおいて、本発明に好ましく用いられるものはY型チタニルフタロシアニンであり、更に9.6°のピーク強度が27.2°のピー

一般式 [1]

40



【0069】(式中、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_4 はそれぞれ置換又は無置換のアリール基を表し、 Ar_3 は置換又は無置換のアリーレン基を表し、 R_1 は水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基

を表す。)

これらの具体例は特開平4-186363号、特開平4-186364号に詳しく記載されている。

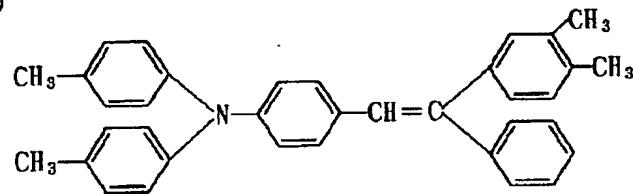
【0070】特に代表的なものの具体例を次に示す。

50

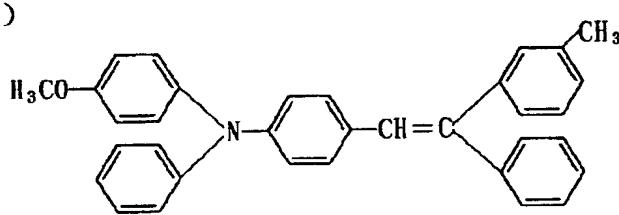
【0071】

(D-1)

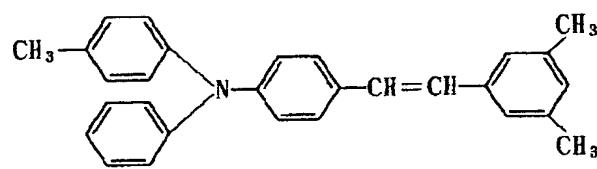
【化25】



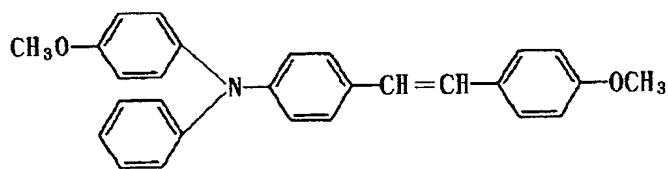
(D-2)



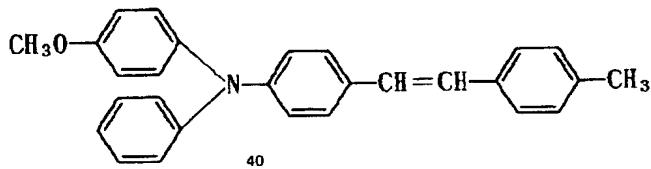
(D-3)



(D-4)



(D-5)

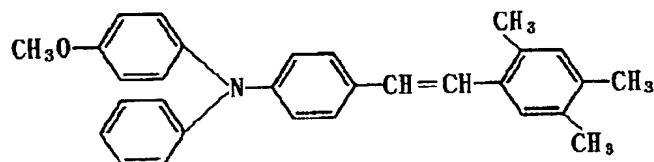


【0072】

【化26】

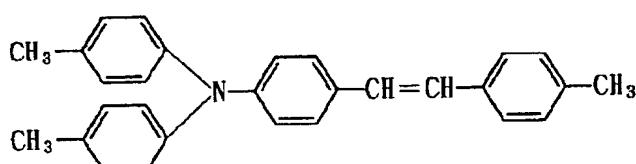
37

(D-6)

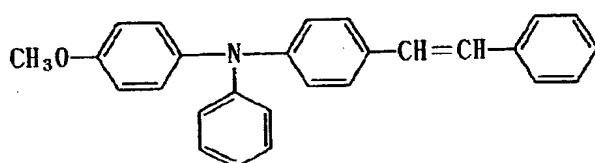


38

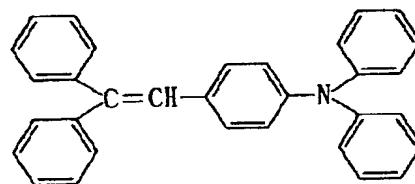
(D-7)



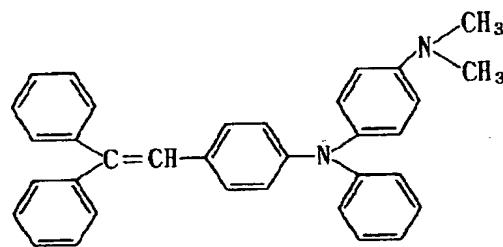
(D-8)



(D-9)



(D-10)

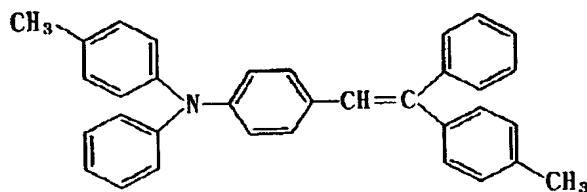


【0073】

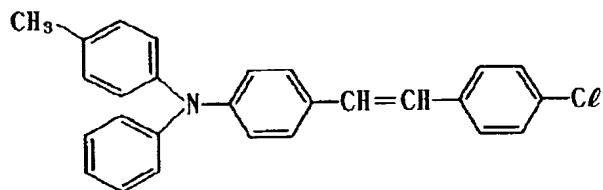
【化27】

40

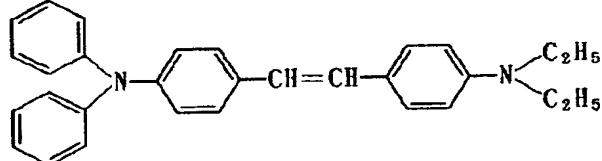
(D-11)



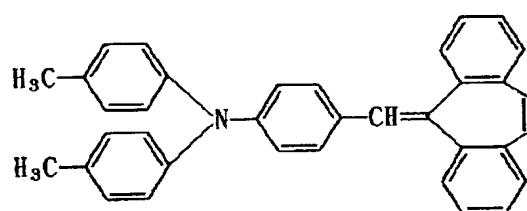
(D-12)



(D-13)

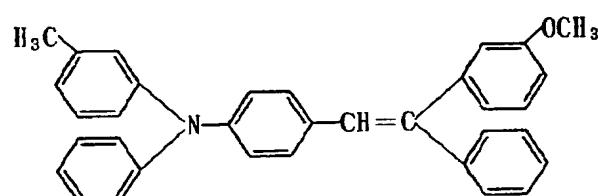


(D-14)



【0074】

(D-15)



【化28】

【0075】本発明において用いられるCTMとしては光照射時発生するホールの輸送能力が優れている外、本発明に用いられる有機系顔料との組合せに好適なものが好ましい。

【0076】感光体の各層は浸漬塗布、スプレー塗布、ブレード塗布、ロール塗布、スパイラル塗布、スライドホッパ塗布等の種々の塗布方法により形成できる。

【0077】従来、有機光導電性感光体を塗布、形成する場合、浸漬塗布、ブレード塗布、スピンドル塗布、ビーム塗布、スパイラル塗布等種々の塗布方法が用いられているが、塗布方法が手軽でかつ平滑な塗膜が容易に得られることから、多量の塗布液を満たしたタンクに被塗布体を浸漬して塗布する浸漬塗布法が最も普及している。しかししながら前記浸漬塗布法では感光体を塗布する場合、

下層が溶解されるという欠点がある。即ち、表面層の塗布時、はなはだしい場合は、下層が溶解されると塗膜が破壊されて表面層及び下層の機能が失われ、感光体の性能が発現されない。また表面層の塗布時、ムラ、スジ、斑点、凹凸等を発生した場合、電子写真性能が部分的又は局所的に異なる画像ムラを生じて画質が低下し、かつ光電的、機能的耐久性も低下し、電子写真性能が損なわれる。

【0078】また前記浸漬塗布法は多量の塗布液を収容したタンクに被塗布体を1本づつ浸漬して塗布を行うため塗布液の無駄が多く、塗布能率が悪く、塗布加工の初期と後期ではタンク内の塗布液が変化して電子写真性能にバラツキを生じさせる原因ともなりうる。

【0079】そこで少なくとも上記表面領域側の構成層に円形量規制型塗布機（例えは円形スライドホッパー塗布機など）を用いれば上記問題を解決でき、更に本発明においては少なくとも上記表面領域側の構成層とそれ以外の構成層で異なった電荷輸送物質を使用した場合でも上記表面領域側の構成層塗布液への下層電荷輸送物質の溶出による不要な混入が生じる問題点に対しても有効な手段となる。

【0080】円形量規制型塗布機の塗布原理・特徴については特開昭60-95440号、特開平3-90250号に開示されている。

【0081】本発明の塗布原理による塗布は次のようにして行われる。即ちエンドレスに形成された連続周面を有する基材を移動させながら塗布液を塗布する塗布装置において、該基材周面を取り囲むように且つ塗布液が基材に連続して接液可能な間隙を維持するようにホッパー塗布面が形成されている。該ホッパー塗布面に塗布液分配スリットを通じて塗布液を直接供給する塗布液分配室が基材周面を取り囲むように設けられており、且つ該塗布液分配室へ塗布液を連続的に供給する塗布液供給口が設けられている。該塗布液を該塗布液分配室外へ排出する塗布液排出口が塗布装置に設けられており、該塗布液分配室内にポンプ等により送られた塗布液が前記塗布液供給口より供給される。該供給口からの塗布液は基材の円周方向に分配され、これを取り囲むように流れ、前記塗布液分配スリットを通ってその出口である塗布液排出口より流出する。前記流出口より押し出された塗布液は、前記間隙に流出し、基材周面の接液部において塗布される。

【0082】この塗布装置を一つの具体例にて説明すれば図1、2において10はA方向に搬送される円筒状支持体、11は円形スライドホッパー塗布機で、12は該塗布機11の塗布液分配室、13は塗布液分配スリット、14は塗布液供給パイプ、15は液受け、16はホッパーエッジ、17は塗布液スライド面、18は塗布層であり、図1は円筒状支持体10を含む塗布機11の断面図、図2はその一部破断斜視図である。

【0083】塗布時塗布液Sがポンプ等により、塗布液供給パイプ14へと必要量供給され、塗布液分配室12によって円周方向へと均一に分配され、分配スリット13を通過し、スライド面17を円周方向に均一に流下する。しかる後、塗布液Sはホッパーエッジ16と円筒状支持体10外周面との間にビードが形成され、このビードと支持体10外周面とが接触した状態で支持体10が矢印A方向へと搬送され、表面に塗布層18が形成される。かかる塗布機によれば、塗布層18から速やかに溶剤が蒸発するので簡単な乾燥装置を設けることにより容易に乾燥塗膜が得られる。又塗布液Sは必要量だけ送られるので塗布液の無駄がなく、材料のコスト低減が計られる。又円形塗布であるため継目のない均一塗布が可能であり、塗布膜が液供給量、粘度、被塗布体の移動速度で決まり、塗布厚の制御が容易であり、又塗布中ビードの作用で塗布厚の変動が少ないため高品質、高生産性の塗布が可能である。前記円形スライドホッパー塗布機では、スライド面終端部の径と円筒状支持体の外径との間隙は0.05～1mmが好ましく、0.1～0.6mmがより好ましい。スライド面の傾斜角は水平に対して10°～70°が好ましく、20°～45°が更に好ましい。

【0084】塗布液の粘度は0.5～700Cpの範囲が良く、1～500Cpが更に良い。

【0085】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。なお、文中「部」とは「重量部」を表す。

【0086】（実施例1）ポリカーボネート樹脂「パンライトTS2020」C-1を1,2-ジクロロエタンに溶解した液をアルミニウム基体上に浸漬塗布方法により塗布し、膜厚5μmの中間層を設けた。つぎに、電荷発生物質として例示化合物A-1を0.2部、例示化合物E-1を25部とポリカーボネート樹脂「パンライトTS2020」C-1 100部を1,2-ジクロロエタン500部と共にサンドミルを用いて分散し、電荷輸送物質D-2 75部を加えた後、円形量規制型塗布機を用いて塗布し、乾燥後で、膜厚25μmの感光層を形成した。この様にして得られた本発明の電子写真感光体をサンプル1とする。

【0087】（実施例2）ポリカーボネート樹脂「パンライトTS2020」C-1 100部と電荷輸送物質D-2 30部を1,2-ジクロロエタンに溶解した液をアルミニウム基体上に浸漬塗布方法により塗布し、膜厚10μmの中間層を設けた。つぎに、電荷発生物質として例示化合物A-1を0.5部、例示化合物E-1を20部とポリカーボネート樹脂「パンライトTS2020」C-1 100部を1,2-ジクロロエタン500部と共にサンドミルを用いて分散し、電荷輸送物質D-1 75部を加えた後、円形量規制型塗布機を用いて塗布し、乾燥の後、膜厚15μmの感光層を形成した。この様にして得られた本発明の電子写真感光体をサンプル2とする。

【0088】(実施例3) ポリスルホン樹脂「UDEL P-3 500」(ユニオンカーバイド社製)を1,2-ジクロロエタンに溶解した液を円形量規制型塗布機を用いてアルミニウム基体上に塗布し、膜厚8μmの中間層を設けた。つぎに、電荷発生物質として例示化合物A-1を0.5部、例示化合物E-1を20部とポリカーボネート樹脂「パンライトTS2020」100部を1,2-ジクロロエタン1000部と共にサンドミルを用いて分散し、電荷輸送物質D-3 70部を加えた後、円形量規制型塗布機を用いて塗布し、乾燥の後、膜厚20μmの感光層を形成した。この様にして得られた本発明の電子写真感光体をサンプル3とする。

【0089】(実施例4) ポリカーボネート樹脂「パンライトTS2020」を1,2-ジクロロエタンに溶解した液をアルミニウム基体上に円形量規制型塗布機を用いて塗布し、膜厚3μmの中間層を設けた。つぎに、電荷発生物質として下記例示化合物P-1を20部とポリカーボネート樹脂「ユーピロンZ300」C-1(三菱瓦斯化学社製)100部を1,2-ジクロロエタン500部と共にサンドミルを用いて分散し、電荷輸送物質D-1 75部を加えた後、円形量規制型塗布機を用いて塗布し、乾燥の後、膜厚20μmの感光層を形成した。この様にして得られた本発明の電子写真感光体をサンプル4とする。

【0090】(実施例5) ポリカーボネート樹脂「パンライトTS2020」C-1 100部と電荷輸送物質D-2 50部を1,2-ジクロロエタンに溶解した液をアルミニウム基体上に浸漬塗布方法により塗布し、膜厚10μmの中間層を設けた。つぎに、電荷発生物質として例示化合物E-1を25部とポリカーボネート樹脂「パンライトTS2050」C-1 100部を1,2-ジクロロエタン500部と共にサンドミルを用いて分散し、電荷輸送物質D-2 75部を加えた後、浸漬塗布方法により塗布し、膜厚25μmの感光層を形成した。この様にして得られた本発明の電子写真感光体をサンプル5とする。

【0091】(実施例6) ポリスルホン樹脂「UDEL P-3 500」(ユニオンカーバイド社製)100部と電荷輸送物質D-3 50部を1,2-ジクロロエタンに溶解した液を円形量規制型塗布機を用いてアルミニウム基体上に塗布し、膜厚8μmの中間層を設けた。つぎに、電荷発生物質として例示化合物A-1を0.5部、例示化合物E-1を20部とポリカーボネート樹脂「パンライトTS2050」100部を1,2-ジクロロエタン1000部と共にサンドミルを用いて分散し、電荷輸送物質D-3 70部を加えた後、円形量規制型塗布機を用いて塗布し、乾燥の後、膜厚20μmの感光層を形成した。この様にして得られた本発明の電子写真感光体をサンプル6とする。

【0092】(実施例7) ポリカーボネート樹脂「パンライトTS2020」100部と電荷輸送物質D-2 80部を1,2-ジクロロエタンに溶解した液をアルミニウム基体上に円形量規制型塗布機を用いて塗布し、膜厚8μmの中間層を設けた。つぎに、電荷発生物質として例示化合物P

-1を20部とポリカーボネート樹脂「ユーピロンZ300」(三菱瓦斯化学社製)100部を1,2-ジクロロエタン500部と共にサンドミルを用いて分散し、電荷輸送物質D-1 75部を加えた後、円形量規制型塗布機を用いて塗布し、乾燥の後、膜厚20μmの感光層を形成した。この様にして得られた本発明の電子写真感光体をサンプル7とする。

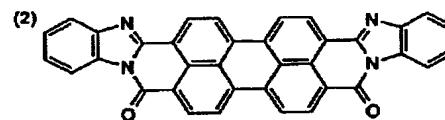
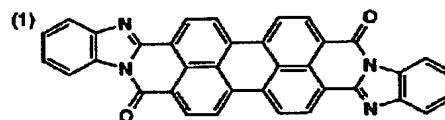
【0093】(実施例8) ポリカーボネート樹脂「パンライトTS2020」100部と電荷輸送物質D-2 60部を1,2-ジクロロエタンに溶解した液をアルミニウム基体上に浸漬塗布方法により塗布し、膜厚20μmの中間層を設けた。つぎに、電荷発生物質として例示化合物E-1を15部とポリカーボネート樹脂「パンライトTS2020」100部を1,2-ジクロロエタン600部と共にサンドミルを用いて分散し、電荷輸送物質D-2 75部を加えた後、浸漬塗布方法により塗布し、膜厚20μmの感光層を形成した。この様にして得られた本発明の電子写真感光体をサンプル8とする。

【0094】

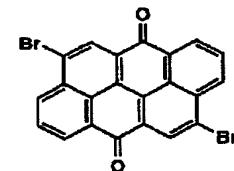
【化29】

A-1

(1)と(2)の混合物

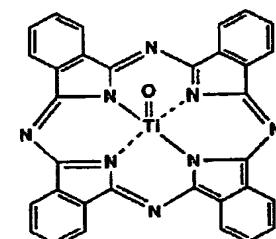


E-1



P-1

(Y型TiOPC)



【0095】(比較例1) 中間層を設けない事以外は、

実施例1と同様にして得られた電子写真感光体を比較例1とした。

【0096】(比較例2)中間層の膜厚を1μmとした事以外は、実施例1と同様にして得られた電子写真感光体を比較例2とした。

【0097】(比較例3)ポリアミド樹脂「ダイアミドT170」(ダイセル・ヒュルス社製)をメタノールに溶解させた液をアルミニウム基体上に浸漬塗布方法にて塗布し、膜厚5μmの中間層を設けた。つぎに、電荷発生物質として例示化合物A-1を0.2部、例示化合物E-1を25部とポリカーボネート樹脂「パンライトTS2020」C-1 100部を1,2-ジクロロエタン500部と共にサンドミルを用いて分散し、電荷輸送物質D-2 75部を加えた後、円形量規制型塗布機を用いて塗布し、乾燥の後、膜厚25μmの感光層を形成した。この様にして得られた本発明の電子写真感光体を比較例3とした。

【0098】(比較例4本発明内)塩ビ・酢ビ共重合樹脂「エスレックMF-10」(積水化学社製)をメチルエチルケトンに溶解させた液をアルミニウム基体上に浸漬塗布方法にて塗布し、膜厚5μmの中間層を設けた。つぎに、電荷発生物質として例示化合物A-1を0.2部、例示化合物E-1を25部とポリカーボネート樹脂「パンライトTS2020」100部を1,2-ジクロロエタン500部と共にサンドミルを用いて分散し、電荷輸送物質D-2 75部を加えた後、円形量規制型塗布機を用いて塗布し、乾燥の後、膜厚25μmの感光層を形成した。この様にして得られた本発明の電子写真感光体を比較例4とした。

【0099】(比較例5本発明内)可溶性ナイロン樹脂「CM8000」(東レ社製)をメタノールに溶解させた液をアルミニウム基体上に浸漬塗布方法にて塗布し、膜厚5μmの中間層を設けた。つぎに、電荷発生物質として例示化合物A-1を0.2部、例示化合物E-1を25部とポリカーボネート樹脂「パンライトTS2020」100部を1,2-ジクロロエタン500部と共にサンドミルを用いて分散し、電荷輸送物質D-2 75部を加えた後、円形量規制型塗布機を用いて塗布し、乾燥の後、膜厚25μmの感光層を形成した。この様にして得られた本発明の電子写真

感光体を比較例5とした。

【0100】(絶縁破壊の強さ測定)前記したごとく、測定はJIS K6911-1979に準拠し、測定サンプルの厚さは1.6mmにて行った。

【0101】(体積抵抗率の測定)前記したごとく測定はJIS K6911-1979に準拠して30°C 80%RHの環境下で行った。

【0102】(評価)上記試料を用いて下記の評価方法にて性能検討を行った。下表において、表1は常温常湿(20°C、60%RH)にて評価した結果を、表2はより条件的にきびしい高温高湿(30°C、80%RH)にて評価した結果を示した。

【0103】*画像欠陥

コニカ(株)社製複写機Konica U-BIX2028の正帯電改造機を用いて画出しし、ハーフトーン画像上(A4)での直径0.5mm以上の白ヌケ欠陥数を評価した。

【0104】この場合、△以上は実用可能範囲であるが、より好ましくは○以上といえる。

【0105】白ヌケ欠陥数 A4 1枚あたり

◎: 0個

○: 1個~5個

△: 6個~10個

×: 10個~20個以上

××: 20個以上

*白紙電位(V_w)

同上改造機を用いて連続10コピー後の白紙原稿相当電位を表面電位計AA-2404(安藤電気社製)を用いて測定した。この場合○以上は実用可能な範囲である。

【0106】表右側欄の表示は、下記基準にて表した。

【0107】白紙電位

◎ 100V未満

○ 100V以上200V未満

× 200V以上

【0108】

【表1】

(20°C, 60%RH)

サンプル	絶縁破壊の強さ	中間層膜厚	画像欠陥	白紙電位(V)
サンプル1	20.3KV/mm	5 μm	◎	170 ○
サンプル2	18.7KV/mm	10 μm	◎	90 ○
サンプル3	23.6KV/mm	8 μm	○	190 ○
サンプル4	18.0KV/mm	3 μm	○	130 ○
比較例1	—	—	××	100 ○
比較例2	20.3KV/mm	1.5 μm	×	120 ○
比較例3	12.5KV/mm	5 μm	×	100 ○

【0109】

【表2】

(30°C、80%RH)

サンプル	体積抵抗率	画像欠陥	白紙電位(V)
サンプル 1	$2.6 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$	○	190
サンプル 5	$2.2 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$	○	80
サンプル 6	$6.5 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$	○	130
サンプル 7	$4.3 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$	○	110
サンプル 8	$6.5 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$	○	90
比較例 4	$3.7 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$	△	120
比較例 5	$3.4 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$	△	130

(但し、比較例4・5共本発明内)

【0110】以上の結果から本発明の中間層を有するものは、中間層を有しない比較例1や比較例2、3のごとく中間層を有するが本発明外のものに比して、優れた特性を示すことがわかる。

【0111】又、表2に示すごとく中間層を有するものの中で、体積抵抗率がある限度以上のものが特に良い特性を示すことがわかる。

【0112】

【発明の効果】本発明により、画像欠陥がなく良好な感度を有し、かつ耐久性の良好な電子写真感光体を得る事

ができる。

【図面の簡単な説明】

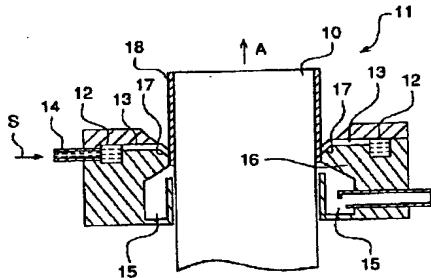
【図1】本発明に係わる円形量規制型塗布機の断面図。

【図2】本発明に係わる円形量規制型塗布機の斜視図。

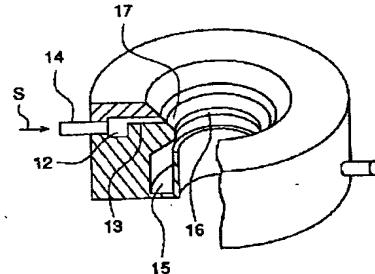
【符号の説明】

- 10 円筒状支持体
- 11 円形スライドホッパー
- 12 塗布液分配室
- 13 塗布液分配スリット
- 14 塗布液スライド面
- 15 塗布液スライド面
- 16 塗布液スライド面
- 17 塗布液スライド面
- 18 塗布液スライド面

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int.C1.6

G 03 G 5/06

識別記号 庁内整理番号

3 7 1

3 7 6

3 8 0

F I

技術表示箇所

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.